

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-216742

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

---

(51)Int.Cl.

C02F 1/62

---

(21)Application number : 09-018967

(71)Applicant : KAWAKEN FINE CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1997

(72)Inventor : KIKUCHI RYUJI  
FUJII TAMOTSU

---

### (54) COLLECTION OF HEAVY METAL-CONTAINING IONS

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably and efficiently collect heavy metal-containing ions such as Mo, Ni, Co, Cu, Sn, Fe, Cr, Mn, W, Bi or V.

SOLUTION: An aq. mixed soln. containing heavy metal-containing ions, sodium aluminate and further, containing 0.5-3.0mol of MgO and/or Mg(OH)<sub>2</sub> per 1mol of Al and 0.3-2.0mol of sodium carbonate is prepared and heated to 50-120° C to form and precipitate hydrotalcite and, at the same time, heavy metal-containing ions are collected in these precipitated crystals and this heavy metal-containing hydrotalcite precipitate is separated and recovered.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-216742

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 2 F 1/62

C 0 2 F 1/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-18967

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月31日

(71) 出願人 390003001

川研ファインケミカル株式会社

東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3号

(72) 発明者 菊地 隆二

埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内

(72) 発明者 藤井 保

埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 重金属含有イオンの捕集方法

(57) 【要約】

【課題】 Mo, Ni, Co, Cu, Sn, Fe, Cr, Mn, W, Bi, Vなどの重金属含有イオンを、アルカリ性水溶液から、安定にかつ効率よく捕集する。

【解決手段】 重金属含有イオンと、アルミン酸ソーダを含み、さらに、Al 1モル当たり0.5～3.0モルのMgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>と、0.3～2.0モルの炭酸ソーダとを含む水性混合液を調製し、これを50～120℃に加熱して、ハイドロタルサイトを生成折出させると同時に、この折出結晶中に、重金属含有イオンを捕集し、この重金属含有ハイドロタルサイト折出物を分離回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重金属含有イオンと、アルミン酸ソーダとを含み、さらに、アルミニウム1モル当たり0.5～3.0モルの酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムの少なくとも1種および0.3～2.0モルの炭酸ソーダを含む水性混合液を調製し、この混合液を50～120℃に加熱してハイドロタルサイトを生成折出させると同時に、この折出するハイドロタルサイト結晶中に前記重金属含有イオンを捕集し、得られた重金属含有ハイドロタルサイト折出物を分離回収することを特徴とする重金属含有イオンの捕集方法。

【請求項2】 前記重金属含有イオンが、モリブデンイオン、モリブデン酸イオン、ニッケルイオン、ニッケル酸イオン、コバルトイオン、コバルト酸イオン、銅イオン、銅酸イオン、スズイオン、スズ酸イオン、鉄イオン、鉄酸イオン、クロムイオン、クロム酸イオン、マンガンイオン、マンガン酸イオン、タングステンイオン、タングステン酸イオン、ビスマスイオン、ビスマス酸イオン、バナジウムイオン、バナジン酸イオンから選ばれる、請求項1に記載の重金属含有イオンの捕集方法。

【請求項3】 前記酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムが5 $\mu$ m以下の平均粒径を有する微粉末である、請求項1に記載の重金属イオンの捕集方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は重金属含有イオンの捕集方法に関するものである。さらに詳しく述べるならば、本発明は、例えば銅、アルミニウム、ニッケル及びモリブデン含有ラネー触媒の母合金を苛性ソーダにより展開したときなどに発生するモリブデンなどの有害重金属を含有する廃液から、重金属を含むイオンを捕集する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】モリブデンを含有するアルミン酸ソーダ溶液を処理する従来方法としては、この溶液に酸を加えて中和処理する方法が知られている。しかし、この方法においては、中和により生成するスラッジが、金属水酸化物を主成分とするものであり、多量の水を含むので非常にかさ高く、かつ粘度も相当高く、さらにコロイド状分子でもあるので、スラッジの分離除去に要するろ過時間も非常に長くなり、その処理が困難であるという問題点がある。

【0003】また、水溶液中の重金属類を、活性化ハイドロタルサイトを吸着剤として処理する方法（米国特許US4752397）が知られている。しかし、この方法により捕集除去できる重金属の濃度は数10ppm程度の希薄濃度にすぎない。また、吸着剤として用いられるハイドロタルサイトに対して、500℃という高温における活性化処理を長時間、例えば2時間施す必要がある。さらに、ハイドロタルサイトに吸着された重金属は、ア

ルカリ性水溶液中では溶出してしまうため、この方法は重金属含有アルカリ性溶液に対しては不適当なものであった。

【0004】一方、アルミニウム製品の表面処理により発生するアルミニウム含有苛性ソーダ廃液から苛性ソーダを回収する方法としては、特開平7-39884号に、前記アルミニウム含有苛性ソーダ廃液に、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムから選ばれた1種以上を混合し、この混合液を70℃以上の温度に加熱してマグネシウム-アルミニウム化合物を生成折出させる方法が記載されている。しかしながら、上記公開公報には、重金属イオンの捕集方法については全く記載も示唆もない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、重金属を含むイオンをアルカリ性において、効率よく捕集する方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の重金属含有イオンの捕集方法は、重金属含有イオンと、アルミン酸ソーダとを含み、さらに、アルミニウム1モル当たり0.5～3.0モルの酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムの少なくとも1種および0.3～2.0モルの炭酸ソーダを含む混合液を調製し、この混合液を50～120℃に加熱してハイドロタルサイトを生成折出させると同時に、この折出するハイドロタルサイト結晶中に前記重金属含有イオンを捕集し、得られた重金属含有ハイドロタルサイト折出物を分離回収することを特徴とするものである。本発明方法において、前記重金属含有イオンはモリブデンイオン、モリブデン酸イオン、ニッケルイオン、ニッケル酸イオン、コバルトイオン、コバルト酸イオン、銅イオン、銅酸イオン、スズイオン、スズ酸イオン、鉄イオン、鉄酸イオン、クロムイオン、クロム酸イオン、マンガンイオン、マンガン酸イオン、タングステンイオン、タングステン酸イオン、ビスマスイオン、ビスマス酸イオン、バナジウムイオン、バナジン酸イオンから選ぶことができる。また本発明の重金属含有イオンの捕集方法において前記酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムが5 $\mu$ m以下の平均粒径を有する微粉末であることが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者らは重金属含有イオン、特にモリブデン、ニッケル、コバルト、銅、スズ、鉄、クロム、マンガン、タングステン、ビスマス、バナジウムなどのような有害重金属を含むイオンを、アルカリ性溶液から捕集除去する方法について検討した。その結果、本発明者らは、重金属含有イオンの捕集剤として、アルミン酸ソーダ、MgO又はMg(OH)<sub>2</sub>および炭酸ソーダから生成するハイドロタルサイトを利用すると、それによって、重金属含有イオンをきわめて安定し

て、かつきわめて高い効率で捕集分離し得ることを見出し、この発見に基いて、本発明を完成したものである。

【0008】本発明方法において、重金属含有イオンは、モリブデンイオン、モリブデン酸イオン、ニッケルイオン、ニッケル酸イオン、コバルトイオン、コバルト酸イオン、銅イオン、銅酸イオン、スズイオン、スズ酸イオン、鉄イオン、鉄酸イオン、クロムイオン、クロム酸イオン、マンガンイオン、マンガン酸イオン、タングステンイオン、タングステン酸イオン、ビスマスイオン、ビスマス酸イオン、バナジウムイオン、バナジン酸イオンなどを包含する。

【0009】本発明方法において、捕集すべき重金属含有イオンと、アルミン酸ソーダとを含み、さらに、アルミニウム1モル当り0.5～3.0モルのMgOおよび/又はMg(OH)<sub>2</sub>と、0.3～2.0モルの炭酸ソーダとを含む混合液を調製する。このときMgOおよび/又はMg(OH)<sub>2</sub>の含有量が、アルミニウム1モルに対し0.5モル未満であると、未反応のアルミニウムが残留するという不都合を有し、またそれが3.0モルよりも多量になると、未反応のMgOおよび/又はMg(OH)<sub>2</sub>が残留するという不都合を生ずる。さらに、炭酸ソーダの含有量がアルミニウム1モル当り0.3モル未満であると、未反応のアルミニウムとMgOおよび/又はMg(OH)<sub>2</sub>が残留するという不都合を生じ、またそれが、2.0モルよりも多量で用いられると、得られたハイドロタルサイトの物理的強度が低下するという不都合を生ずる。一般に、混合液中のMgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>の量は、上記の範囲内において、多量である程、重金属含有イオンの捕集量が多くなる。一般に本発明方法において調製される混合液は、アルミン酸ソーダの含有量は、アルミニウムに換算して、2～10重量%であり、ナトリウムに換算して5～25重量%であることが好ましい。またこの混合溶液中の重金属含有イオンの含有量は、重金属に換算して1～2000ppmであることが好ましい。

【0010】本発明方法において、重金属含有イオン/アルミン酸ソーダ/MgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>/炭酸ソーダ含有混合液を、50～120℃の温度において、加熱する。すると、アルミン酸ソーダと、MgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>と炭酸ソーダとが反応して、ハイドロタルサイトを生成し折出する。

【0011】ハイドロタルサイトは、下記一般組成式： $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ 〔但し、上式中、xは、 $0 < x \leq 0.33$ を満足する数を表し、mは $0 \leq m < 10$ を満足する数を表す〕により表される化合物である。本発明方法においては、上記ハイドロタルサイトの生成折出の際に、折出するハイドロタルサイト結晶中に重金属含有イオンが捕集される。本発明方法による重金属含有イオンの捕集において、1～750ppmという高い捕集量の達成が可能である。本発

明方法により、ハイドロタルサイト結晶中に捕集された重金属含有イオンは、きわめて安定であって、アルカリ性水溶液又は酸性水溶液に接触しても、その中に溶出することが無いか、或はきわめて少ない。

【0012】本発明方法の加熱処理は一般に常圧下において行われるが、加圧下、又は減圧下で行われてもよい。また、本発明の加熱処理における加熱時間は、加熱温度に応じて適宜に特定することができ、一般に20分～30時間であり、例えば、加熱温度が100℃である場合、加熱時間は30分～20時間で十分である。

【0013】本発明方法に用いられるMgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>は、それが、実用上十分な反応性を有するために、5μm以下の平均粒径を有することが好ましく、4μm以下であることがより好ましく、0.5～3μmであることが一層好ましい。MgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>の粒径が5μmより大きくなると、その反応速度が不十分になり、ハイドロタルサイトによる重金属含有イオンの捕集に長時間を要するという不都合を生ずることがある。

【0014】本発明方法により生成折出した重金属含有ハイドロタルサイト折出物は、通常の固体分離方法、例えば、吸引ろ過、加圧ろ過、遠心分離等によって母液から分離することができる。重金属含有ハイドロタルサイトの平均粒径は、原料のMgO及び/又はMg(OH)<sub>2</sub>よりも数10倍程度大きくなり、10～100μmの範囲内にあり、母液からの分離性は非常に良好である。

【0015】本発明の処理方法で生成される重金属含有ハイドロタルサイト例えばモリブデン含有ハイドロタルサイトは、例えば、塩化ビニルの劣化防止中和剤、コンクリートの補強剤、などの用途に利用できる。また、この重金属含有ハイドロタルサイトは、重金属を単に吸着しているだけではなく、重金属をハイドロタルサイトの結晶中に取り込まれた形態で一体安定化されているので、捕集された重金属が、酸、アルカリによって溶出してしまうことはなく、また熱安定性にも優れている。

【0016】本発明方法で生成する重金属含有ハイドロタルサイトを分離した後の残留液は、アルミニウム、重金属および、マグネシウムをほとんど含まないほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であるから、これを回収し、所望の用途、例えばラネー触媒母合金の展開に再使用することができる。

【0017】

【実施例】本発明を下記実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0018】実施例1

モリブデン含有アルミン酸ソーダ110g、炭酸ナトリウム3.7g、(Na=15.7g, Al=10.5g, Mo=180mg, CO<sub>3</sub>=2.1g)をジムロート型冷却管をつけた4口フラスコに入れ、水で希釈して総



重量を500gにした。この溶液に平均粒径3 $\mu$ mの酸化マグネシウム48.6gを加え、100℃で15時間加熱した。攪拌は125rpm、昇温速度は、室温から100℃まで30分であった。反応終了後、混合液を室温まで冷却してモリブデン含有ハイドロタルサイトを析出させ、この析出物を、吸引ろ過し、水洗した。得られたモリブデン含有ハイドロタルサイト(112g)と、ろ液(1300g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、モリブデン含有ハイドロタルサイトの組成において、Mg/Al=3.0(モル比)、Mo=710ppmであり、Naは含まれていなかった。またろ液の組成において、Mo=80ppmでありMg, Alは含まれておらず、ほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であることが確認された。

#### 【0019】実施例2

実施例1と同一の処理を繰り返した。但し、苛性ソーダを16.7g添加した。得られたモリブデン含有ハイドロタルサイト(112g)とその分離後のろ液(1400g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、モリブデン含有ハイドロタルサイトの組成において、Mg/Al=3.0(モル比)、Mo=440ppmでありNaは含まれていなかった。またろ液の組成において、Mo=100ppmであり、Mg, Alは含まれておらず、ろ液はほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であった。

#### 【0020】実施例3

実施例1と同一の処理を繰り返した。但し、苛性ソーダを16.7g添加し、平均粒径3 $\mu$ mの酸化マグネシウムの添加量を8.1gにした。得られたモリブデン含有ハイドロタルサイト(22g)とその分離後のろ液(970g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、モリブデン含有ハイドロタルサイトの組成において、Mg/Al=2.4(モル比)、Mo=460ppmでありNaは含まれていなかった。またろ液の組成において、Mo=180ppm, Al=0.83%でありMgは含まれておらず、ろ液はほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であった。

#### 【0021】実施例4

実施例1と同一の処理を繰り返した。但し、苛性ソーダを16.7g添加し、平均粒径3 $\mu$ mの酸化マグネシウムの添加量を16.2gにした。得られたモリブデン含有ハイドロタルサイト(40g)とその分離後のろ液(1000g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、モリブデン含有ハイドロタルサイトの組成において、Mg/Al=2.2(モル比)、Mo=620ppmでありNaは含まれていなかった。またろ液の組成において、Mo=160ppm, Al=0.57%であ

りMgは含まれておらず、ろ液はほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であった。

#### 【0022】実施例5

実施例1と同一の処理を繰り返した。但し、モリブデン含有アルミン酸ソーダをニートで使用し、ステンレス製容器を使用し、反応時間を7時間とした。得られたモリブデン含有ハイドロタルサイト(41g)とその分離後のろ液(700g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、モリブデン含有ハイドロタルサイトの組成において、Mg/Al=2.5(モル比)、Mo=380ppmであってNaは含まれていなかった。また、ろ液の組成において、Mo=240ppm, Al=0.91%でありMgは含まれておらず、ろ液はほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であった。

#### 【0023】実施例6

実施例1に記載の処理を繰り返した。但し、モリブデン、ニッケル、コバルト、銅、スズ、鉄、クロム、マンガ、タングステン、ビスマス、バナジウムを含有するアルミン酸ソーダ110g(Na=15.7g, Al=10.5g, Mo=180mg, Ni=110mg, Co=110mg, Cu=110mg, Sn=110mg, Fe=110mg, Cr=110mg, Mn=110mg, W=110mg, Bi=190mg, V=110mg)を使用した。得られたモリブデン、ニッケル、コバルト、銅、スズ、鉄、クロム、マンガ、タングステン、ビスマス、バナジウム含有ハイドロタルサイト(109g)と、その分離後のろ液(1070g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、モリブデン、ニッケル、コバルト、銅、スズ、鉄、クロム、マンガ、タングステン、ビスマス、バナジウム含有ハイドロタルサイトの組成において、Mg/Al=3.0(モル比)、Mo=760ppm, Ni=780ppm, Co=850ppm, Cu=840ppm, Sn=800ppm, Fe=810ppm, Cr=870ppm, Mn=700ppm, W=520ppm, Bi=1200ppm, V=790ppmであり、Naは含まれていなかった。またろ液の組成において、Mo=90ppm, Ni=20ppm, Co=20ppm, Cu=20ppm, Sn=20ppm, Fe=20ppm, Cr=20ppm, Mn=30ppm, W=50ppm, Bi=60ppm, V=20ppmであり、Mg, Alは含まれておらず、ろ液はほぼ純粋な苛性ソーダ溶液であった。

#### 【0024】比較例1

実施例1に記載の処理を繰り返した。但し、モリブデンを含有しないアルミン酸ソーダを使用した。得られたモリブデンを含有しないハイドロタルサイト(110g)を米国特許US4752397に基づき、500℃で熱処理し活性化した。活性化したモリブデンを含有しないハイドロタルサイトを、モリブデン含有アルミン酸ソー

ダ110g (Na=15.5g, Al=10.5g, Mo=180mg)に加えて、110℃で15時間攪拌した。得られたハイドロタルサイト(110g)とその分離後のろ液(700g)とを、蛍光X線分析法、X線回折分析法、および誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析したところ、ハイドロタルサイトの組成においてMg/Al=3.0(モル比)であって、Mo, Naは含まれていなかった。またろ液の組成において、Mo=

260ppm, Al=1.5%でありMgは含まれていなかった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明方法により、モリブデン、ニッケル、コバルト、銅、スズ、鉄、クロム、マンガン、タングステン、ビスマス、バナジウムなどの重金属含有イオンを、それを含むアルカリ性水溶液から、安定に、かつ効率よく捕集することができる。